

P/29-1647

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2003年  1月31日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-024718  
Application Number:

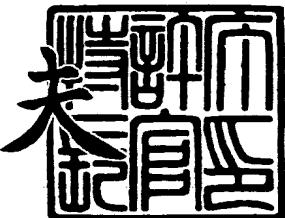
[ST. 10/C] :      [JP2003-024718]

出願人      N E C エレクトロニクス株式会社  
Applicant(s):

2003年 9月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3075526

【書類名】 特許願  
【整理番号】 74120033  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 21/318  
H01L 21/316  
H01L 29/78

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区下沼部 1753 番地  
NEC エレクトロニクス株式会社内

【氏名】 長谷川 英司

## 【特許出願人】

【識別番号】 302062931  
【氏名又は名称】 NEC エレクトロニクス株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100109313

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 机 昌彦

【電話番号】 03-3454-1111

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085268

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 河合 信明

【電話番号】 03-3454-1111

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100111637

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 谷澤 靖久

【電話番号】 03-3454-1111

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 191928**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0215753**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板と、前記半導体基板上の所定の領域に形成されたゲート絶縁膜と、前記ゲート絶縁膜上に形成されたゲート電極と、前記ゲート絶縁膜とゲート電極の側面部を覆うように形成された側面絶縁膜と、前記ゲート電極上とそのゲート電極を挟むように前記側面絶縁膜の外側の半導体基板上に形成された導電体を備えた半導体装置における前記ゲート絶縁膜の形成方法において、前記半導体基板上を第1の酸化雰囲気に曝露して第1酸化膜を形成する工程と、その第1酸化膜を窒化雰囲気に曝露して酸化膜中に窒素を導入する工程と、その窒素含有酸化膜を第2の酸化雰囲気で熱処理する工程を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記第2の酸化雰囲気での熱処理温度が、その熱処理工程以後に前記半導体装置を実現するためにおこなわれる全ての熱処理の最高温度以上であることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記窒化雰囲気にて第1酸化膜に窒素を導入する工程は、窒素ガス又は窒素を含有したガスを用い、更にプラズマや光で活性化することによって生成される活性窒素で窒素を導入することを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記第2の酸化雰囲気での熱処理工程の雰囲気が、少なくとも酸素原子を含むガスを1種類以上用いて作られることを特徴とする請求項1及び2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記酸素原子を含むガスとしては、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、活性酸素、ラジカル酸素、酸素イオンを用いることを特徴とする請求項4に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記第2の酸化雰囲気において、酸素原子の分圧が0.075～250 Torrであることを特徴とする請求項4、5に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記第2の酸化雰囲気での熱処理の雰囲気が、少なくとも1

種類の酸素と窒素を含んだガスで作られ、酸化と同時に半導体基板界面に存在する界面準位量と同等の窒素を改めて導入することを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

**【請求項8】** 前記酸素と窒素を含むガスとしては、NOやN<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>を用いることを特徴とする請求項7に記載の半導体装置の製造方法。

**【請求項9】** 第2の酸化雰囲気で熱処理する工程の後に、更に酸窒化雰囲気で熱処理する工程を備えることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

**【請求項10】** 前記酸窒化雰囲気での熱処理の雰囲気が、少なくとも1種類の窒素原子を含むガスから構成され、半導体基板界面に存在する界面準位量と同等の窒素を導入することを特徴とする請求項8に記載の半導体装置の製造方法。

**【請求項11】** 前記少なくとも1種類窒素原子を含むガスとしては、NOやN<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>を用いることを特徴とする請求項10に記載の半導体装置の製造方法。

**【請求項12】** 前記窒化雰囲気にて窒素を導入する工程と、その窒素含有酸化膜を第2の酸化雰囲気で熱処理する工程間は半導体基板を大気又はクリーンルーム雰囲気に晒すことなく、同一のプロセスチャンバー、或いは大気から隔離された搬送室を介して別々のプロセスチャンバーで各工程をおこなうことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

**【請求項13】** 前記窒化雰囲気にて窒素を導入する工程と、その窒素含有酸化膜を第2の酸化雰囲気で熱処理する工程と、更に窒化雰囲気で窒素を導入する各工程間は半導体基板を大気又はクリーンルーム雰囲気に晒すことなく、同一のプロセスチャンバー、或いは大気から隔離された搬送室を介して別々のプロセスチャンバーで各工程をおこなうことを特徴とする請求項9に記載の半導体装置の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造方法に関し、特に半導体基板上にゲート絶縁膜を形成する際の工程・方法に関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来の半導体装置の製造では、高い動作スピードと高い信頼性を有する微細なトランジスタをいかに高い制御性で形成するかが常に課題となっている。特にMIS型トランジスタの高速化の要求から益々薄膜化が要求されるゲート絶縁膜の形成においては、薄膜化に起因した様々な問題が発生しており、それを解決するための多くの手段が開発・改良されている。酸化膜に窒素原子を導入する方法はそのひとつである。

### 【0003】

例えば、特開平11-67760には、シリコン酸化膜をN<sub>2</sub>OやNOなどのガス雰囲気中で熱処理を行い、窒素を導入することによって、薄膜化にしたがつて顕著になるp型ゲート電極からのホウ素の基板への拡散を防止することが明記されている。同様な窒素導入に関しては、特開平2-18934にはNH<sub>3</sub>を用いた酸窒化法が提案されている。更に近年は、プラズマ法等によって活性窒素を形成し、それらを使用して酸化膜に窒素を導入する方法が提案されている。

### 【0004】

例えば、特開2000-294550では平面アンテナとμ波を用いたプラズマでの窒化、酸窒化を、特開2000-332009においても安定なプラズマ発生による窒素を含んだ絶縁膜の形成方法が述べられている。このように、ゲート酸化膜の薄膜化が急速に進む現在、特に酸化膜に窒素を導入し、電極からのホウ素の侵入を防止したり、信頼性を向上させる試みは、非常に重要である。

### 【0005】

一方で、窒素を導入することで、方法によってはトランジスタの高速性や信頼性を阻害することも良く知られており、それらの改善のための試みも多くなされている。

### 【0006】

概略すれば、窒素を半導体基板界面に到達しないようにすることであり、前述

にもあるプラズマ窒化はその改善策として非常に期待されている。また、半導体基板界面に必然的に窒素が入ってしまうNOやN<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>ガスによる熱窒化においては、その次の処理として酸素雰囲気で熱処理をおこない、窒化されてしまった層を半導体基板界面から遠ざける工程が提案されている。

#### 【0007】

例えば、前記特開平2-18934ではNH<sub>3</sub>処理の後、酸化処理（再酸化と称している）をおこない、大きく窒化層を界面から遠ざける処理をしている。

#### 【0008】

特開平5-218405においても、NH<sub>3</sub>やNOガスによる窒化の後で、800°C～900°Cの再酸化を提案している。それらの結果得られる半導体装置の構造、つまり界面から窒素を遠ざけること、窒素の膜中のプロファイル（分布）を制御することの重要性を議論する論文も見られる。

#### 【0009】

これら窒化で重要なことは、窒素を導入すること自体は必要で、次に窒素を界面基板に到達させないことが重要であり、それらの実現には酸化膜の表面に窒素を導入できるプラズマ窒化に代表される活性窒素による窒化の実現と、NOなどの熱処理によって導入され界面に到達してしまった窒化層を半導体基板界面から離す「再酸化」が鍵であることが言える。

#### 【0010】

##### 【特許文献1】

特開平11-67760

##### 【特許文献2】

特開平2-18934

##### 【特許文献3】

特開2000-294550

##### 【特許文献4】

特開2000-332009

##### 【特許文献5】

特開平5-218405

### 【0011】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、以上に示した2つの技術では、以下のような問題が発生することが今回初めてわかった。まず、プラズマ窒化など活性な窒素で酸化膜に窒素を導入した場合には、導入された窒素が必ずしも原子間の結合に関与しておらず、格子間に存在したりして、窒化後に比較的自由に動きやすい状態にあり、その後熱処理を加えると容易に動いてしまうことが判明した。つまり、例えば図10に示すように、窒化直後には酸化膜の表面近傍に分布していた窒素（a）は、後工程であるポリシリコンゲート電極の成膜時の熱（約680°C～760°C）によつて、再分布して（b）、シリコン基板界面の方向に移動してしまう。また図10でわかるように、逆側の電極／絶縁膜界面近傍のポリシリコン電極中に窒素が検出されるようになる。つまり、シリコン基板界面への窒素の拡散が生じると同時に、窒素はポリシリコン側にも拡散し、その時の熱によりポリシリコンとも反応して窒素が添加されたポリシリコン層が電極に形成されてしまう（図11）。この層はシリコンに対して窒素が少ないため、一般的に存在するシリコン窒化膜といった絶縁膜までには至らず、導電体中の不純物として機能する。窒素はN型の不純物（Pなどと同じ）として働くため、pMOSのp+ゲート電極では空乏化する方向に作用し、pMOSの特性劣化を誘発する。

### 【0012】

更に、この再分布は前述のポリシリコン成膜のみとは限らず、後工程として施される全ての熱処理の影響を受けることがわかった。図12は、各熱処理工程を経た後にシリコン基板／絶縁膜界面近傍の窒素量を測定した結果であるが、ポリシリコン成膜後に行われる各熱処理によっても、その窒素量が増加していることがわかる。また、増加していない工程もあるが、各熱処理の処理条件を議論すると、それまで処理された熱処理の最高温度よりも低い場合に増加していないことが判明した。つまり、程度の差はあっても、ゲート絶縁膜中の窒素は全熱処理の最高温度によって最終的な分布に到達することが言える。この事実は、活性窒素を用いて初期窒素分布が仮に理想的に形成できても、その後の熱処理によって逆に劣悪な分布になってしまう可能性があることを示唆しており、その結果生じ

る電極の空乏化などのトランジスタ特性の劣化が問題になる。

また、このような熱処理によって容易に動く窒素は、室温においてもわずかながら動き、ポリシリコン堆積まで大気中に置くと、特に表面近傍の窒素が消失することも判明した。わずかな窒素量の変動によってトランジスタの諸特性が変動するため、この管理は非常に重要であるが、実際の管理は制御しづらく、非常に困難である。

#### 【0013】

一方、第2の従来例である再酸化も単独では万能ではなく、非常に薄くなつたゲート絶縁膜においては、NOなどの熱窒化によって完全にシリコン基板界面に導入してしまつた窒素を、影響が少なくなるほど界面から遠ざけることが容易ではない。図13でわかるように、プラズマ窒化後のポリシリコン成膜など各熱処理で再分布した時のシリコン基板界面の窒素量（a）は、NOなどで導入してしまう窒素量（b）と比較して概10分の1以下であり、逆に言えば、NOなどの場合には、再酸化によって窒化層をシリコン基板界面から3～4倍遠ざける必要が生じる。今後ゲート絶縁膜の厚さが15Åとか10Åを実現する際に、この再酸化は現実的でない。また、特開平5-218405で記述されている800～900℃の再酸化温度では、現実的に必要とされる窒素濃度（1～20%）が導入された窒素含有酸化膜層において、界面に十分な厚さの酸化膜層（窒化層を界面より離すための層）を形成できないことが実験的に明らかになった。

#### 【0014】

本発明の主な目的は、理論的に窒素分布が優れる活性な窒素による窒化技術を採用しつつ、従来技術で問題となっている、窒素の再分布によるシリコン基板界面への窒素の拡散を低減すること、更には電極が空乏化しいてはトランジスタの高速化を妨げるポリシリコン界面への拡散を抑制して高速デバイスを実現することにある。特に、ゲート絶縁膜の厚さが20Å以下の非常に薄い領域でそれらを実現する方法を提供することにある。また、トランジスタ特性に敏感に影響する窒素量を制御する技術、具体的には大気曝露によって変動することを低減させることにある。

#### 【0015】

### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の第1の観点にかかる半導体装置の製造方法は、半導体基板上を第1の酸化雰囲気に曝露して第1酸化膜を形成する工程と、その第1酸化膜を窒化雰囲気に曝露して酸化膜中に窒素を導入する工程と、その窒素含有酸化膜を第2の酸化雰囲気で熱処理する工程を備えており、前記第2の酸化雰囲気での熱処理温度が、その熱処理工程以降に実際の半導体装置を実現するためにおこなわれる全ての熱処理の最高温度以上であることを特徴とする。

### 【0016】

また、前記窒化雰囲気にて第1酸化膜に窒素を導入する工程は、窒素ガス又は窒素を含有したガスを用い、更にプラズマや光で活性化することによって生成される活性窒素で窒素を導入することを特徴とする。この発明によれば、ゲート絶縁膜形成時に、後工程の全ての熱処理よりも高温の処理を施すことにより、後工程の熱処理時に窒素が再拡散・再分布することを防止できる。その結果、特に、ポリシリコン電極との反応によるトランジスタ特性劣化を抑制できる。また、活性窒素による有利な初期窒素分布を生かして、非常に薄いゲート絶縁膜の実現が可能となる。また、この際には、第2の酸化雰囲気での熱処理の条件として、雰囲気が、少なくとも酸素原子を含むガスを1種類以上用いて構成され、酸素分圧を0.075～250 Torrにすることが必要であり、それを本発明の特徴とする。

### 【0017】

本発明の第2の観点にかかる半導体装置の製造方法は、前記第2の酸化雰囲気での熱処理の雰囲気として、酸素の他に窒素を含んだガスで作られ、界面の酸化と同時に、前工程である窒素を導入する工程直後に顕在化している半導体基板界面に存在する界面準位量と同等の窒素を改めて導入することを特徴とする。もともと第2の酸化雰囲気での酸化は界面を酸化して窒化層を界面より離す効果を期待しておこなわれているが、同時に界面に存在する界面準位を酸素で終端して良好な界面を形成する効果もある。一方で、過剰な窒素は界面準位を発生させるが、理論的にはシリコンと酸素の結合に比べてシリコンと窒素の結合自体は強いため、改めて適量な窒素を導入することによって界面準位を低減させることができ

る。

### 【0018】

この界面準位量と同等の適量窒化による効果は、第1の観点と第2の観点の組み合わせで最も大きくなる。ここに本発明の第3の観点での半導体装置の製造方法がある。つまり、前記第2の酸化雰囲気での熱処理で十分な酸化を施し、その後、改めて半導体基板界面に存在する界面準位量と同等の窒素を改めて導入することを特徴とする。これにより、過剰な窒素による悪影響をシリコン基板界面から遠ざけることと、酸素よりも結合が強いシリコンと窒素の結合を適量形成することによって、界面準位を安定させることができる。

### 【0019】

前記第2の酸化雰囲気での熱処理は、第1の酸化膜に窒素を導入した窒化後の一室温での窒素の変動（減少）を抑制する効果もある。逆に言えば、その活性窒素による窒化後、前記第2の酸化雰囲気までどのような雰囲気で制御するかが重要である。

### 【0020】

本発明の第4の観点としての半導体装置の製造方法は、前記窒化雰囲気にて窒素を導入する工程と、その窒素含有酸化膜を第2の酸化雰囲気で熱処理する工程間は半導体基板を大気又はクリーンルーム雰囲気に晒すことなく、同一のプロセスチャンバー、或いは大気から隔離された搬送室を介して別々のプロセスチャンバーで各工程をおこなうことを特徴とする。この発明により、プロセスとして制御できない窒素量の変動が制御でき、再現性の良いプロセスを構築できる効果を奏する。

### 【0021】

#### 【発明の実施の形態】

次に、本発明の上記および他の目的、特徴および利点を明確にすべく、添付した図面を参照しながら、本発明の実施の形態を以下に詳述する。

### 【0022】

図1は本発明の第1の実施例としての半導体装置の製造方法をプロセスフローの順に説明するものである。なお、実際の本発明はトランジスタをはじめとする

各種デバイス作製の工程の一部として使用されるが、ここではデバイスを作製する全フローを記述せず、本発明の内容、目的、効果、特徴を表す部分を抽出している。

### 【0023】

まず、ゲート絶縁膜を形成する領域を含んだシリコン基板11を適当な洗浄薬液を用いて清浄な状態にする（a）。次に酸化性の雰囲気において熱処理をおこないシリコン基板11上に、第1の酸化膜としてシリコン酸化膜12を形成する（b）。次に窒化性の雰囲気において処理をおこないシリコン酸化膜12に窒素を導入する（c）。この時、反応的に活性な窒素をプロセスチャンバー又は外部で形成し、それを窒化種として用いると、図1（c）に示すようにシリコン酸化膜12の表面側にシリコン窒化層13が形成できる。次に、再び酸化性の雰囲気下で熱処理をおこなう（d）。この時重要なことは、後述する全熱処理工程の最高温度をT1とし、本熱処理の温度をT2とする時、 $T_1 \leq T_2$ になるプロセス条件（温度）で構築することである。この熱処理により図1（d）に示すようにシリコン窒化層13の分布は広がる。以上の工程を経た後、ゲート電極となる電極材料14を成膜する（e）。その後は、デバイスを作製するまでの様々な工程が入る。ゲート電極構造を形成する工程、様々な不純物を導入し活性化させる工程、各素子を分離するための絶縁膜を形成する工程、それらの材料を選択的に削除したり、残したりする工程等が該当する。その中で、様々な熱処理のみを抽出し代表的な工程をA～Dとし（f）、各処理温度をT<sub>a</sub>、T<sub>b</sub>、T<sub>c</sub>、T<sub>d</sub>としたとき、この中の最高温度が前述のT1となり、 $T_1 = \text{MAX}\{T_a, T_b, T_c, T_d\}$ で表される。

### 【0024】

更に、上記プロセスフローの各工程について詳細に記述する。図1（a）における洗浄技術では、アンモニア過酸化水素水や硫酸過酸化水素水、塩酸過酸化水素水、希釀フッ酸水の単独或いは組み合わせによって実施される。次に、図1（b）におけるシリコン酸化膜の形成には、例えば、酸素を窒素で希釀したドライな雰囲気で、800℃～1000℃の温度範囲、1 Torr～常圧の圧力範囲で熱処理をおこない、所望の膜厚を実現する。この時、成膜装置としては枚葉式の

急速熱処理装置（RTP：Rapid Thermal Process）を用いる。次の図1（c）における窒素を導入する方法としては、例えば、窒素或いは窒素と希釈のためのヘリウムやアルゴン、クリプトンなどの希ガスを導入した雰囲気に、 $\mu$ 波を導入したり、RF法などによってプラズマを発生させさせたり、あるいは単独で、または同時にUV光を照射することによって窒素を活性なラジカル窒素や窒素イオンにして導入する方法がある。窒素量は基板温度やプラズマ発生のためのPower、時間などで制御でき、例えば、400°C、1500W、15秒で7%程度の窒素の導入が可能である。図2の（a）は、シリコン酸化膜厚15Åに対して、上述の条件で窒素を導入したときの窒素プロファイルを示したものである。窒素は表面に多量に偏析しており、シリコン基板界面に近づくほど窒素量が少なくなっていく様子がわかる。例えば表面から10Å奥に入ったところでは、表面の1/9程度の窒素量になっている。この窒化現象は、基本的には既存のシリコンと酸素の結合が切断され、窒素とシリコンの新たな結合が形成されることに基づいている。しかしながら、窒素原子がシリコンと結合せずに格子間に存在したり、切断された結合が残存したりしている状態も多く存在する。

### 【0025】

次の図1（d）における酸化性の雰囲気での熱処理としては、例えば1050°Cの温度、酸素2slm、窒素10slmのガス流量、圧力5Torr、時間10秒で実現できる。図2の（b）は、図2（a）の状態から本酸化性雰囲気での熱処理を施した後の窒素プロファイルである。表面の窒素量が窒化直後の2/3倍になっているが、表面から10Å奥に入った所の窒素量はほとんど変わらず、逆に界面近傍での窒素量が窒化直後の図2（a）に比べて多くなっていることがわかる。これは、前述のように、窒化直後に存在する未結合窒素が本熱処理工程によって脱離（表面側）又は深く拡散した結果である。また、本熱処理の条件は、後述するように、膜厚の実現とプロファイルの維持という観点で非常に大きな意味を持っている。

### 【0026】

次の図1（e）におけるゲート材料の成膜としては、例えば、ポリシリコン膜

の堆積が挙げられる。通常、680～760℃の温度範囲で実施される。

更にポリシリコン膜成膜後における代表的な熱処理を考える（図1（f））。列挙すると、A：ゲート絶縁膜／ゲート電極側面部分に酸化膜や酸化膜を形成するプロセス、B：ゲート電極やシリコン基板に不純物を導入しそれを活性化するプロセス、C：上層部の層間絶縁膜の成膜、D：成膜された様々な絶縁膜を緻密化するために行なわれる様々な熱処理がある。通常はBであるソースやドレイン或いはゲート電極に導入されたリンやボロンなどの不純物の活性化熱処理が最も温度が高い。例えば、この場合1050℃、0～10秒の熱処理をおこなう。ここでいう0秒とは所定の温度（1050℃）まで昇温し、達したらその温度でホールドせずに、すぐに降温ステップに入ることである。ここで重要なことは、この不純物活性化に使用される温度は、図1（d）における酸化性の雰囲気での熱処理よりも決して高い状態であってはならない。逆に言えば、図1（f）における条件が様々な要因でT1と決定されるときには、図1（d）における温度はT2（ $T_1 \leq T_2$ ）に設定することが本発明では極めて重要である。

### 【0027】

図3は本発明を実施したとき、（A）シリコン基板界面／絶縁膜界面近傍の窒素量、（B）ポリシリコン電極／絶縁膜界面でポリシリコン電極中の窒素量を、各熱処理を施して通過した直後に分析した結果である。（A）では窒素量が工程によってはわずかに増える現象は見られるものの、絶縁膜形成工程の1ステップとして第2の酸化性の雰囲気での熱処理を行なわない結果（図12）よりも変化が格段に抑制されている様子がわかる。これは、トータルとして同じ熱処理を施した時に、ポリシリコン膜などで絶縁膜の上部をキャップした方が過剰窒素が脱離しづらく、逆に界面に移動しやすいことを意味しており、表面をキャップしない内に熱処理してしまうことの重要性をあらわしている。また、それ以上に顕著なのは（B）のポリシリコン電極中の窒素濃度であり、本発明では、分析の検出限界まで低減させることができていることがわかる。これは本発明によって絶縁膜形成中に最高温度の再酸化処理をおこなうことによって、不安定で過剰な窒素を事前に再分布・脱離させることができ、後工程で再移動、分布することを抑制できた結果である。

### 【0028】

また、図1（d）における酸化性の熱処理における雰囲気も重要で、本発明の実施においては大きな特徴がある。つまり、酸素を含有した雰囲気での熱処理による膜厚の増加を極力抑制しなければいけないために、酸素の含有率を制限する必要がある。図4は第2の酸化熱処理時における膜厚増加の様子であり、雰囲気としてガス流量を制御・変化させたその依存性を示したものである。今最終的な膜厚が20Å以下を考えた場合、初期の第1の酸化膜厚（図1（b））は15Å程度であり、5Åの増膜が許容される。従って、この場合、酸素／窒素流量比は約50%以下が必要である。もちろん第1の酸化膜厚を最初から10Åなどと薄くすることは物理的に可能であり、その場合、再酸化による増膜はさらに許容できるが、実際には、下地である第1の酸化膜が薄くなった分、次の工程である塗化処理によるシリコン基板／絶縁膜界面への窒素の到達量が多くなるため、トランジスタの特性上好ましくない。逆に、流量比が0.015%を下回ると、増膜量は0以下になることが図4からわかる。これは塗化された直後の絶縁膜の膜厚が減少していることであり、絶縁膜がミクロで見て部分的に剥がれていることを意味する。一般的に、シリコンと酸素は熱処理で昇華することがあり、酸素が一定量以下になるとSi-O結合として絶縁膜中（表面）から脱離する。脱離が発生・進行すると絶縁膜としての絶縁性が劣化する。図4における0.015%以下ではこの現象がおこっていると推察され、それ以上の雰囲気組成にすることは極めて重要である。

### 【0029】

更にこの一連の現象は、酸素の分圧という形で表現すると分かり易い。逆に言えば第2の酸化熱処理は酸素ガス比だけでなく、圧力にも影響する。トータルの圧力を低く設定する場合、酸素分圧は必然的に低くなるため、酸素ガスの流量としては高く設定する必要がある。上記の条件を含めて色々な実験を行なった結果、酸素分圧が0.075 Torr～250 Torrにすることが増膜抑制と昇華防止の観点で重要であることを突き止めた。その遵守が本発明において重要である。例えば、上述図1（d）の場合、酸素分圧は約0.8 Torrとなる。

### 【0030】

次に、本発明の第2の実施例としての半導体装置の製造方法を説明する。第1の実施例では、第2の酸化熱処理の工程における酸化性雰囲気として、主に酸素ガスを用いた。ここでは、NOガスやN<sub>2</sub>Oガス、NO<sub>2</sub>ガスなど、前記ガスが分解された酸素と窒素を含有する雰囲気を形成して、図1(d)における熱処理をする。例えば、NOガス2s1m、N<sub>2</sub>ガス10s1m、1000°C、2Torr、20秒で処理をする。この時、シリコン基板／絶縁膜界面に2E11at0ms/cm<sup>2</sup>の窒素が導入される。更に前記NOガスやN<sub>2</sub>Oガス、NO<sub>2</sub>ガスにO<sub>2</sub>ガスを適量導入する方法もある。前述したNOガスには酸素単体と比較するとその酸化性は劣るが、シリコン基板界面を酸化する能力もある。0.7Åの増膜がこの処理によって発生する。重要なのは、この処理によって界面に導入する窒素量を制御することであり、しかも界面準位を終端する程度に、そして過剰にならない窒素量に制限する必要がある。過剰な窒素は再分布しやすく、しかも絶縁膜中に歪みを形成しやすい。歪みは界面特性強いてはトランジスタ特性を著しく劣化させる。また、顕在化した界面準位量は本熱処理直前までの窒化処理の条件によって変化するため、その量を正確に把握してNO熱処理などの条件を選択する必要がある。この実施例における最大の欠点は、界面に到達する窒素量を制御する（ある程度抑制する）ために、簡単には高温化できないことがある。上記例では1000°Cが選択できているが、このことは、後のトランジスタ実現のための全熱処理工程の最高温度T<sub>1</sub>を1000°C以下にすることが必然的に要求される。逆に言えば、その条件が可能な時に選択可能な例といえる。

### 【0031】

次に、第3の実施例を説明する。これは実施例1と実施例2を組み合わせたものであり、第2実施例の欠点であった高温化を解決するものである。つまり、実施例1の窒化処理、酸化性熱処理をおこなった後、再びNOガスなどを用いた酸窒化処理をおこない、顕在化している界面準位量と等量の窒素を界面に導入する（図5）。上記の実施例を単純に組み合わせた場合、最終膜厚が目標に対して0.7Å程度厚くなるため、最初の酸化雰囲気における熱処理を膜厚0.7Å分低減する必要がある。そのためには、例えば1050°Cの温度を保ちつつ、圧力を2Torrに少し低減すれば実現できる。

### 【0032】

この実施例の利点は、高温熱処理と界面窒素量の制御が独立でおこなえることである。注意点は、酸窒化処理によって過剰な窒素を導入しないことである。前述したように過剰な窒素は後工程の熱処理で容易に移動する。第2の酸化熱処理を高温化することによって再分布しないように窒素を固定した効果を維持させることが重要である。図6はNBTI (Negative Bias Temperature Instability) という信頼性を評価した結果である。この信頼性評価は電気的なストレスを印加した後のトランジスタ特性の変化量を測定するもので、変化量が小さいほど良好であると判断される。そして、シリコン基板／絶縁膜界面近傍に窒素が少ないほど、界面準位が少ない程、変化量が小さく、良好であることが分かっている。第1～3の実施例と従来例を比較した場合、変化量が少ない順に、第3実施例 < 第1実施例 < 第2実施例 << 従来例ということが明らかにわかる。界面近傍に窒素があっても、それが界面準位と等量であれば、良好になるという結果は今回初めてわかったことである。また、第2の実施例が第1の実施例よりも向上しないのは、全後熱処理工程の最高熱処理温度が1050°Cであるため（図1と同じ）、1000°CのNO処理だけでは、その前工程の窒化で導入された過剰窒素や格子間窒素の再分布を防止できなかったためである。

### 【0033】

更に本発明の実施形態として、図7を用いて説明する。図7は本発明の第4の実施例を示すもので、(A) 第1及び2と(B) 第3の実施例を実現させるために、各プロセスをどのように装置的に実施するかを示した各フローである。各フローを見てわかるように、各工程は同一チャンバーか、大気から隔離された搬送室を介した搬送を相互に行ない、大気に暴露させることなく、各工程を進める。図8はフロー図7 (A) を実現させるための枚葉型熱処理装置を組み合わせてプロセスを構築した例であり、ウエハの流れを示したものである。ここでは第1の酸化膜形成とその次の窒化処理と更にその後の第2の酸化熱処理を異なるチャンバーで実現する場合である。更にこの発明の効果を表すために、図9として、第2の酸化熱処理直前の窒素量を測定した結果を従来例と比較する。窒化処理と酸化

熱処理間において、シリコン半導体基板を大気に開放した場合（a）に比べて、本発明を用いた場合（b）には、時間に対する変化量が少ない。原因や現象は未だ明確ではないが、大気に暴露すると大気中の環境により、窒化直後の不安定な窒素が脱離したり、移動することが生じるが、雰囲気を制御することによってその変化を抑制することが示唆されている。不安定な窒素の移動を制御することも本発明の目的であるから、実際のプロセス成膜の実現としても本発明は非常に重要であり、有効であることがわかる。

#### 【0034】

以上、本発明の実施例を述べてきたが、実施例で上記した条件や例に限られるものではない。例えば、第1の酸化膜形成でドライ酸化の場合の条件を提示したが、膜厚が10～20Å程度の酸化膜を形成できるいかなるプロセスを用いることによっても本発明の効果は失われるものではない。例えば、酸素と水素を混合した雰囲気（一般的にWet酸化と呼ぶ）でも可能であるし、成膜装置としては前述したRTPではなく、拡散炉と呼ばれるバッチ式の熱処理装置によっても実現できる。また、活性な窒素を発生させるものとしてプラズマを用いPowerなどの条件を記述したが、Powerなどのパラメータは装置固有のものであり、本発明はその点を議論するものでもない。窒素を導入し、導入直後のその分布を表面近傍に良好に配することの制御するプロセスであれば、本発明の効果は消失しない。また、実施例のなかでは常にシリコンを半導体基板として用いてきたが、ゲルマニウムでもSiCでも、ポリシリコンを基板としたとしても、本発明の効果は変わるものではない。加えて、大気に暴露せずプロセスを行なうことを説明した図8においても、示したウエハの流れがすべてではなく、同一のチャンバーでも実施できることから推測できるように、例えば第1酸化と第2の酸化熱処理が同一チャンバーで窒化のみが別チャンバーで実施するなど、大気に暴露しないという本発明の中での組み合わせであれば、本発明の効果は失われないし、有効である。

#### 【0035】

##### 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、酸化膜に窒素を導入する窒化処理の後に、その

後に行なわれる全熱処理よりも高温の条件で、しかも膜厚や昇華を抑制する雰囲気を選択した酸化性の雰囲気で熱処理することによって、事前に格子間や過剰な窒素を再分布・脱離させてしまい、その後の熱処理で変化させない状態を形成してしまうことによって、制御できない更なるシリコン基板の塗化やポリシリコン電極の塗化を抑制することができる。その結果、そのゲート絶縁膜や電極構造を有するトランジスタの性能は劣化することなく、逆に向上させることが可能となる。さらに信頼性の向上も期待できる。また窒素量を完全に制御することによって再現性・量産性が向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の実施例 1 による半導体装置の製造方法を説明するプロセスフローである。

##### 【図 2】

本発明の実施例 1 の効果を説明する絶縁膜中の窒素の分布の図である。

##### 【図 3】

本発明の実施例 1 の効果を説明する絶縁膜中各部の窒素量の各熱処理工程後の変化を捉えた図である。

##### 【図 4】

本発明の実施例 1 を説明する第 2 酸化熱処理における膜厚増加の様子を示した図である。

##### 【図 5】

本発明の実施例 3 を説明するプロセスフローを記述したものである。

##### 【図 6】

本発明の実施例 3 の効果を説明する NBTI というトランジスタの信頼性評価の結果である。

##### 【図 7】

本発明の実施例 4 を説明する各プロセスを装置の観点でのフローを示す図である。

##### 【図 8】

本発明の実施例4を説明する実際のシリコン半導体基板の処理の装置での流れを示した図である。

【図9】

本発明の実施例4の効果を説明する絶縁膜表面の窒素量の変化を示す図である。

【図10】

従来例を説明する絶縁膜中の窒素の挙動を表す図である。

【図11】

従来例を説明するポリシリコン電極を含んだ構造の状態を表す図である。

【図12】

従来例を説明するシリコン基板界面の窒素量の各熱処理工程後の変化を捉えた図である。

【図13】

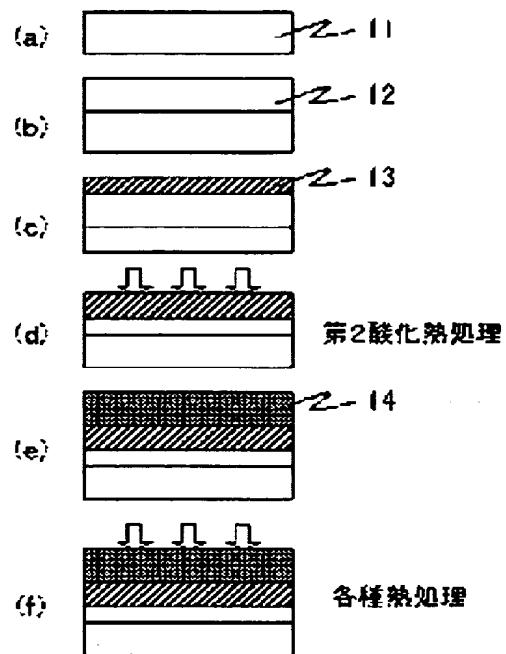
従来例であるNOガスによる窒化による窒素分布を説明する図である。

【符号の説明】

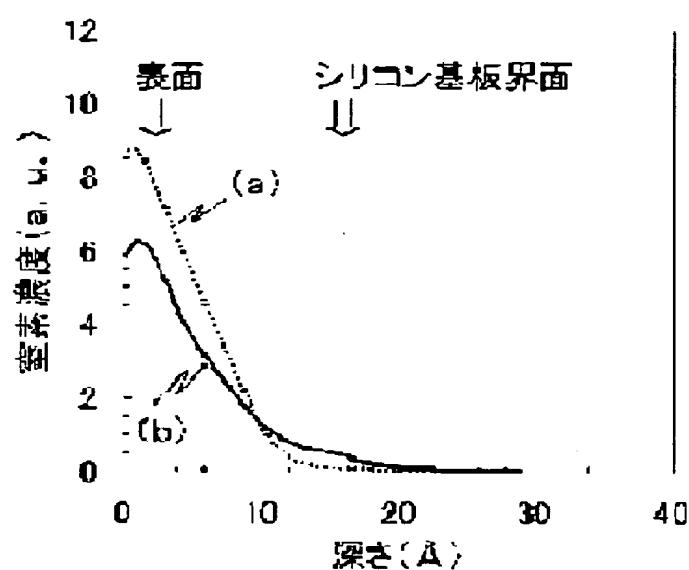
- 1 1 シリコン基板
- 1 2 シリコン酸化膜
- 1 3 シリコン窒化膜層（窒素含有層）
- 1 4 ゲート電極材料
- 1 5 ポリシリコン電極層
- 1 6 窒化されたポリシリコン層
- 2 1 ロードロック室
- 2 2 酸化室
- 2 3 プラズマ窒化室
- 2 4 酸化熱処理室
- 2 5 搬送室

【書類名】 図面

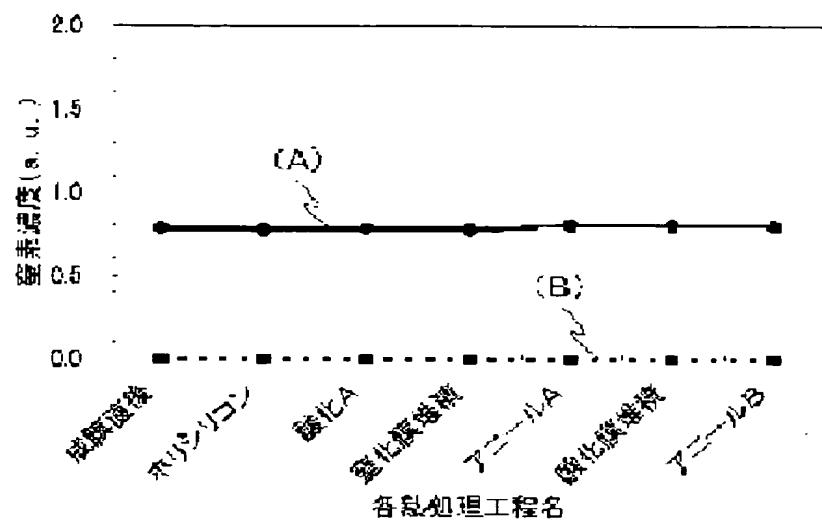
【図 1】



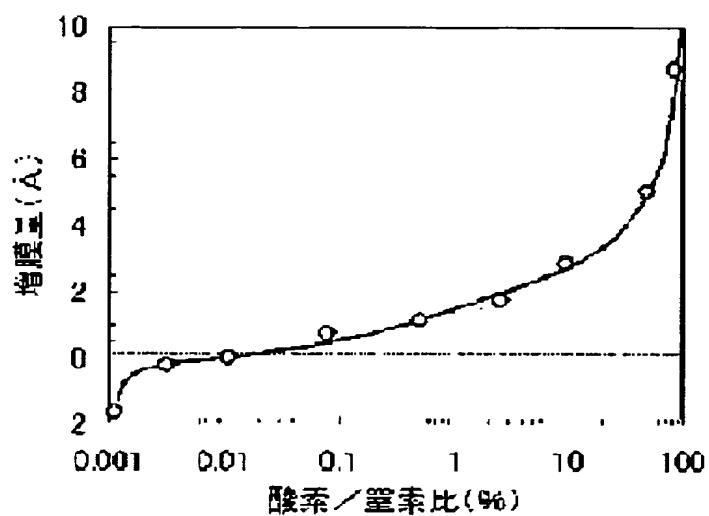
【図2】



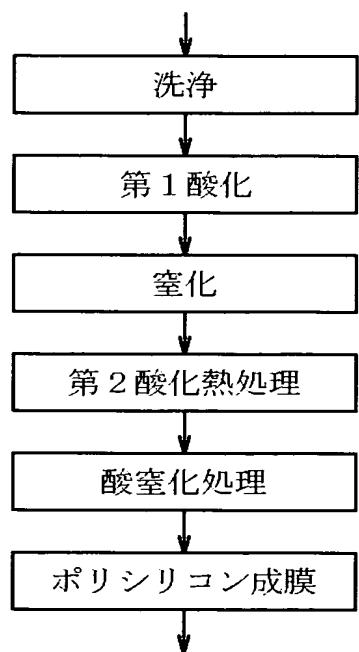
【図 3】



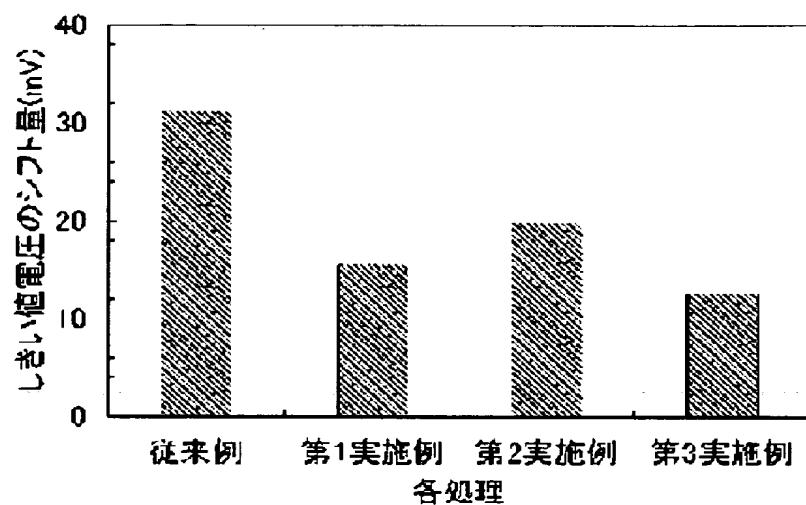
【図4】



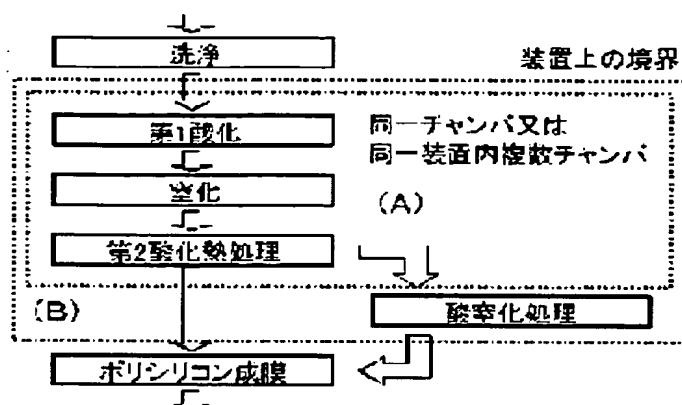
【図5】



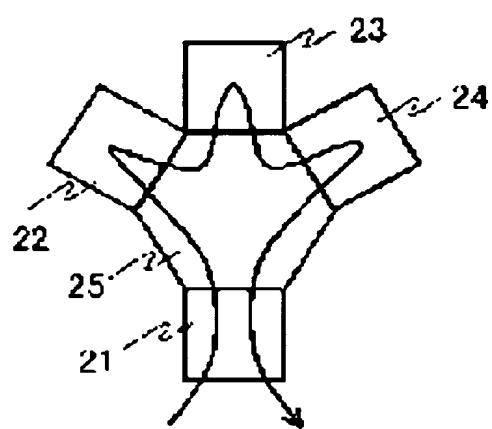
【図6】



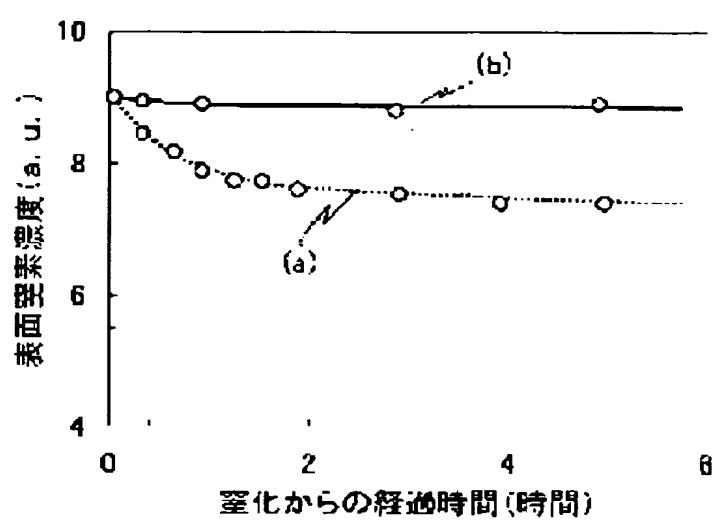
【図7】



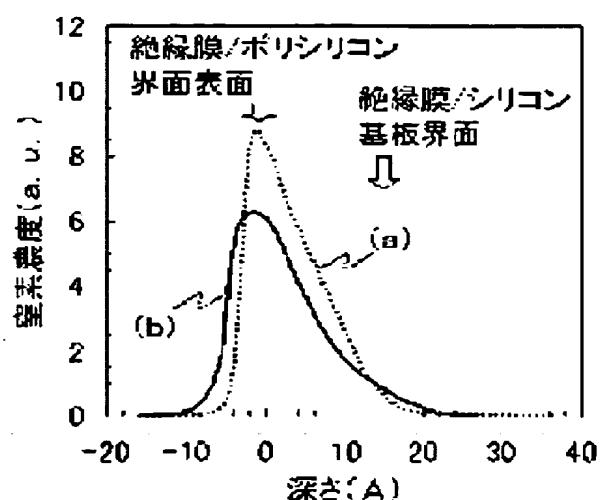
【図 8】



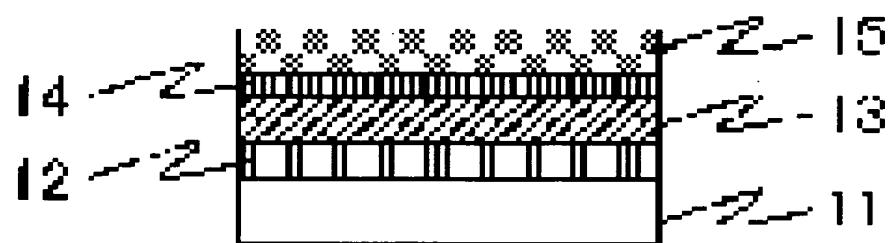
【図9】



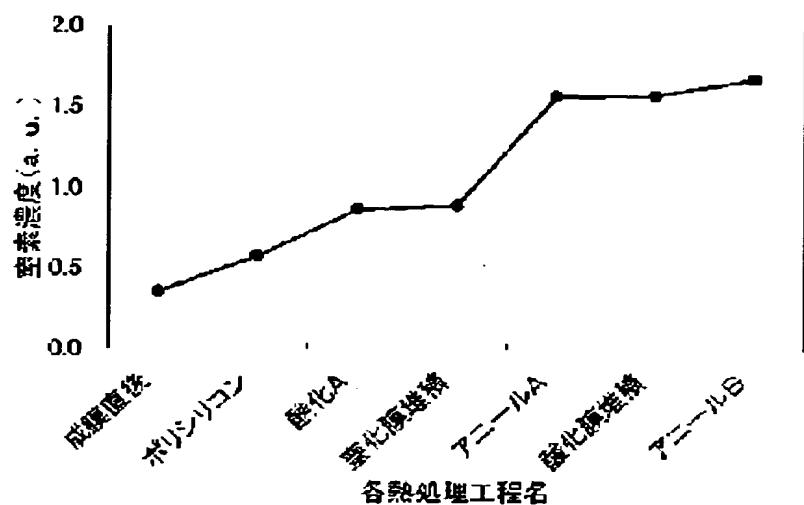
【図10】



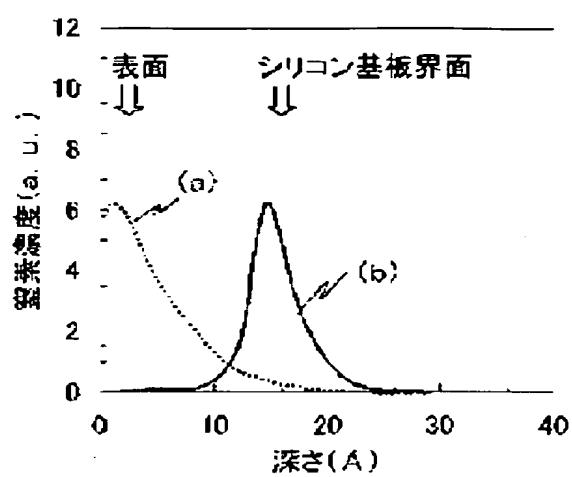
【図11】



【図12】



【図13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 窒素の再分布によるシリコン基板界面への窒素の拡散を低減し、更にはトランジスタの高速化を妨げるポリシリコン界面への拡散を抑制して、高速デバイスを実現するための微細なMOS型トランジスタの寸法制御が可能な製造方法を提供する。

【解決手段】 第1の酸化膜を窒化雰囲気に曝露して酸化膜中に窒素を導入し、更に酸化雰囲気で熱処理をする。この酸化雰囲気での熱処理温度を、その熱処理工程以降に実施される全ての熱処理の最高温度以上とする。

【選択図】 なし

**認定・付加情報**

特許出願の番号 特願2003-024718  
受付番号 50300161286  
書類名 特許願  
担当官 第五担当上席 0094  
作成日 平成15年 2月 3日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年 1月31日

次頁無

出証特2003-3075526

特願2003-024718

出願人履歴情報

識別番号 [302062931]

1. 変更年月日 2002年11月 1日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地  
氏 名 NECエレクトロニクス株式会社